

PROCESS FOR SEPARATING A GASEOUS MIXTURE AND  
FACILITY FOR OPERATING SUCH A PROCESS

(Page 11, line 15 through Page 13, line 24)

Figure 3 shows a facility 40 for recovering methane from a gaseous mixture ("landfill gas" or biogas) which is released from household waste materials arranged for such purpose. Typically, the gaseous input contains about 54 % by volume of methane, about 45 % of carbon dioxide, approximately 1 % of nitrogen, saturating water and traces of secondary constituents such as hydrogen sulfide, aromatics, etc. The facility 40 is designed to reduce as far as possible, by permeation, the content of carbon dioxide, in order to create a methane-rich flow of high thermal capability, despite the presence of aromatics that are specifically injurious to the operation of permeation membranes.

Consequently, the facility 40 basically includes a line 42 for input of a gaseous mixture recovered from a supply 44 of household waste materials, a PSA-type adsorption unit 46, and a component 48 for separation by permeation.

More specifically, from upstream to downstream the line 42 is equipped with a compressor 50, a cooling unit 52, a tank-type separator 54, in which may be recovered a liquid fraction rich in water and containing traces of the heaviest hydrocarbons and/or oil from the compressor 50; a heater 56; and a coalescence trap 58 designed to hold up substances that are harmful to the adsorbent material of the adsorption unit 46.

Such adsorbent material is in the form of a single bed or several intermixed beds. Adsorbent materials may be activated carbons, polymers (such as "Optipore", registered trademark of Dow Chemical Company), silica gel, activated aluminum, or silicate-type or X zeolite.

The heater 56 and the adsorption unit 46 are respectively similar to the heater 32 of the facility 30 shown in Figure 2 and to the adsorption unit 6 of the facility 1 shown in Figure 1; and are not described further here.

Connected at entry to the adsorption unit 46 by a line 60, the separation unit 48 comprises two permeators 62 and 64. The first permeator 62 is connected at the permeate side to the adsorption unit 46 by a line 66 for conducting a regenerative gas in the same manner as the bypass 16 shown in Figure 1; the difference is that an expansion valve is not required, since the pressure on the permeated side of the permeator 62 is of the order of 1.2 bar, and hence low enough to ensure direct elution of the adsorbent material. On the non-permeate side the permeator 62 is connected to the second permeator 64 which has, on the non-permeate side, a line 68 for producing essentially pure methane (content above 95 % by volume); and on the permeate side a recycling line 70 for the compressor 50 intake.

The facility 40 operates as follows:

Compressed under 15 bar by the compressor 50, the input mixture is conducted to the adsorption unit 46 and is partially dried and freed from secondary components that are aggressive vis-a-vis the adsorbent material of the unit 46. The input mixture is then freed from heavy substances such as aromatics, which the adsorber in the adsorbing phase of the unit 46 adsorbs. Upon leaving this unit 46, the flow contains no more than a few tens of ppm (parts per million) by volume of heavy components, and is conducted through the line 60 to the first permeator 62.

The carbon dioxide then permeates through the membrane, thereby forming on the permeate side of the permeator 62 a flow, rich in carbon dioxide and water, that is conducted through the line 66 to the adsorbing unit 46, to be utilized as a regenerating gas. The flow leaving the regenerating adsorber which contains desorbed heavy compounds (aromatics) is then treated, e.g. for release to the atmosphere.

The non-permeate material of the permeator 62 is conducted to the permeator 64 which generates, on the non-permeate side, the production stream rich in methane (line 68) and, on the non-permeate side, a stream for recycling by the facility 40, utilizing the recycling line 70.\*

\* As in French text, page 13, lines 5-8

Inasmuch as the flow of regenerative gas in the line 66 is about 40 % of the input flow for line 42, and the ratio of pressures between the input mixture and the regenerative gas is 15/1.2, the volumetric ratio of the quantity of regenerating gas to input gas quantity is roughly 5, i.e. well above the 1.2 minimum required, as has been described in the preamble to this Application. In the same manner as in the preceding examples discussed, such a ratio ensures a highly effective regeneration, with all the advantages arising therefrom. Moreover, the adsorbing material may be selected so that very little methane is absorbed versus carbon dioxide, thus reducing methane losses during depressurizing operations.

As a variant of the facility 40 of Figure 3, the permeation-type separating unit 48 may have more than two permeators, arranged in series on the permeated or non-permeated material, as well as heat exchangers, intermediate separating chambers, filters, etc.

Translation:

Clovis  
28 May, 2004

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 836 058

②① N° d'enregistrement national : 02 02021

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : B 01 D 53/00, B 01 D 53/04, 53/047, 53/22, 65/08

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.02.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.08.03 Bulletin 03/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME  
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ-  
DES GEORGES CLAUDE — FR.

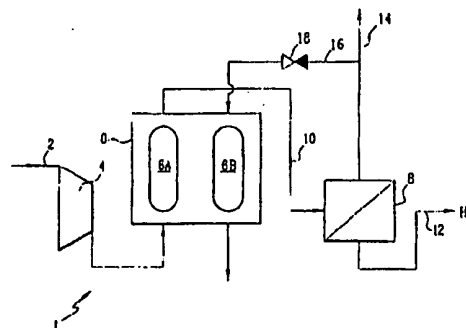
⑦② Inventeur(s) : BRAZIER ARNAUD, MONEREAU  
CHRISTIAN et ANDERSON CHARLES L.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE SÉPARATION D'UN MÉLANGE GAZEUX ET INSTALLATION DE MISE EN ŒUVRE D'UN TEL  
PROCÉDE.

⑤⑦ Pour séparer le mélange gazeux d'alimentation, on  
utilise à la fois une unité de séparation par perméation (8)  
en sortie de laquelle on récupère au moins un flux de per-  
méat et un flux de non-perméat, et une unité de traitement  
par adsorption (6) comportant deux adsorbants qui suivent  
en décalage un cycle où se succèdent une phase d'adsorp-  
tion à une haute pression du cycle, et une phase de régéné-  
ration comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à  
une basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite  
basse pression en utilisant un gaz de régénération et une  
étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cy-  
cle. De plus, on envoie un des flux de perméat et de non-  
perméat issus de l'unité de séparation par perméation (8) à  
l'unité de traitement par adsorption (6) pour former, à une  
pression inférieure à celle du mélange gazeux d'alimenta-  
tion, le gaz de régénération.



FR 2 836 058 - A1



La présente invention concerne un procédé de séparation d'un mélange gazeux, dans lequel pour séparer ce mélange gazeux, on utilise à la fois une unité de séparation par perméation et une autre unité de séparation.

5 Dans toute la suite, les pressions sont indiquées en bars absolus.

La séparation par des membranes de perméation est de plus en plus utilisée en raison de son faible coût d'investissement et de sa souplesse de mise en œuvre. Elle est aujourd'hui couramment employée pour la séparation des gaz de l'air, pour la production d'hydrogène à partir de flux d'alimentation  
10 issus de raffineries, pour la récupération de fractions lourdes d'hydrocarbures par les industries pétrochimiques, pour le déballastage en dioxyde de carbone du gaz naturel, etc.

Par ailleurs, dans un certain nombre de cas, l'association d'une unité de séparation par perméation avec une autre unité de séparation peut être  
15 intéressante ou nécessaire. Dans ce cadre, on peut citer comme exemple :

- l'association d'une unité de séparation par perméation avec un groupe frigorifique destiné à éliminer, en amont de l'unité de séparation par perméation, un ou plusieurs constituants à température de condensation relativement élevée qui limitent les performances des membranes de perméation ; une telle association est par exemple utilisée pour la production  
20 d'hydrogène à partir de gaz de raffinerie contenant des hydrocarbures lourds ;

- l'association de deux unités de séparation par perméation, chaque unité comportant un type de membrane différent qui permet la perméation préférentielle de certains constituants du mélange gazeux ; par exemple, dans  
25 le cas où le mélange gazeux contient un contaminant pour les membranes d'une première unité de séparation par perméation, on dispose, en amont de cette première unité, une deuxième unité de séparation par perméation dont les membranes, insensibles à ce contaminant, en permettent la perméation, assurant ainsi la stabilité des performances de la première unité ;

- l'association d'une unité de séparation par perméation avec une  
30 bouteille de matériaux adsorbants installée à demeure en amont de l'unité de séparation ; le document US 4 881 953 décrit par exemple l'utilisation d'un lit d'adsorbant pour fixer des hydrocarbures lourds provenant d'un compresseur

amont, et ainsi éviter la dégradation des membranes de l'unité de séparation par perméation raccordées en sortie de ce lit d'adsorbant ; et

- l'association d'une unité de séparation par perméation avec une unité de traitement par adsorption de type TSA (« Temperature Swing Adsorption » ou adsorption à modulation de température), c'est-à-dire une unité du type comportant au moins un adsorbeur à matériau adsorbant régénérable en utilisant un gaz de régénération chauffé à une température supérieure à celle du flux gazeux traité par adsorption. Le document US-A-5 557 030 décrit par exemple un procédé de séparation d'un mélange gazeux d'alimentation riche en hydrocarbures légers, tel que le gaz naturel, contenant des constituants à retirer (des hydrocarbures lourds, de l'eau et du dioxyde de carbone), dans lequel on traite d'abord le mélange gazeux par adsorption au moyen d'un matériau adsorbant à même de retenir les hydrocarbures lourds pour produire un flux traité, on sépare ensuite par perméation ce flux traité pour récupérer un flux de non-perméat qui est, au moins en partie, réchauffé à plus de 120° C pour régénérer le matériau adsorbant. Les performances de séparation obtenues par l'association d'une unité de séparation par perméation et d'une unité de traitement par adsorption du type TSA sont satisfaisantes, mais une telle association reste coûteuse en investissement (nécessité d'échangeurs thermiques, de matériel supportant la température de chauffage) et en énergie (électricité, vapeur), essentiellement en raison de l'unité TSA.

Il est également envisageable de coupler une unité de séparation par perméation avec une autre unité de séparation, telle que celles citées ci-dessus, pour d'autres raisons que celles explicitées précédemment. C'est par exemple le cas lorsqu'un constituant présent dans le mélange gazeux d'alimentation ne doit pas se retrouver dans le flux produit après séparation ; tel est le cas pour l'eau, qui a tendance à perméer dans l'unité de séparation par perméation. Une autre raison est la présence d'un constituant en grande quantité dans le mélange gazeux d'alimentation, ce constituant ayant alors tendance à diminuer la pression partielle du produit à récupérer par perméation, et donc à diminuer le rendement de séparation.

Indépendamment des procédés de séparation par perméation ou de leur association avec d'autres procédés comme développés jusqu'ici, on connaît des procédés de traitement par adsorption de type PSA (« Pressure

Swing Adsorption » ou adsorption à modulation de pression), c'est-à-dire des procédés dans lesquels on utilise au moins un adsorbant qui suit un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une basse pression du cycle, généralement une étape d'élution à la basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle.

Les inconvénients d'un cycle PSA, notamment par rapport à un cycle TSA, sont que, d'une part, le volume d'adsorbant par bouteille est élevé à la fois pour des raisons cinétiques (la période d'un cycle PSA, de quelques minutes, est beaucoup plus courte que la période d'un cycle TSA, de plusieurs heures) et pour autoriser la régénération incomplète du matériau adsorbant et ainsi limiter le débit de gaz de régénération, et que, d'autre part, le flux traité présente de fortes fluctuations de débit et de composition en raison du fonctionnement cyclique rapide des adsorbants. De plus, le rendement d'extraction reste limité en raison à la fois de la perte du volume de mélange à traiter contenu dans un adsorbant lors de l'étape de dépressurisation, et de l'utilisation d'en général d'une partie du gaz constituant la production, pour former le gaz de régénération. En effet, l'élution du matériau adsorbant doit permettre de désorber la majeure partie des constituants adsorbés lors de la phase d'adsorption précédente ; il convient alors que la quantité de gaz de régénération, en volume, soit au moins égale à la quantité de gaz, en volume, entrant dans l'adsorbant durant sa phase d'adsorption, ce qui revient à dire que le ratio quantité de gaz de régénération sur quantité de gaz d'alimentation doit être strictement supérieur à 1. En pratique, ce ratio doit être supérieur ou égal à 1,2, la désorption étant bien souvent plus difficile à conduire que l'adsorption, ce qui implique généralement de médiocres rendements d'extraction. Cette règle est plus compliquée dans le cas d'un cycle complexe à plusieurs étapes car doivent intervenir les volumes de gaz mis en jeu lors des étapes d'équilibrage, de repressurisation, etc., mais ce ratio n'en demeure pas moins une bonne indication de la puissance de régénération.

Dans ces conditions, la mise en œuvre de cycles PSA reste délicate et les principales applications d'unités PSA sont :

- le séchage de l'air et la production d'azote ou d'oxygène à partir d'air, pour lesquels le rendement est médiocre, ce qui est cependant sans conséquence puisque l'air est disponible gratuitement ;

5 - la production d'hydrogène sensiblement pur à partir d'un gaz riche en hydrogène pour laquelle des rendements supérieurs à 90% sont obtenus au moyen d'un cycle de marche complexe, mettant en œuvre un grand nombre d'adsorbeurs (en général au moins six, et jusqu'à quatorze).

10 Le but de l'invention est de proposer un procédé de séparation d'un mélange gazeux dans lequel on utilise une unité de séparation par perméation et, lorsque cette dernière l'impose et/ou le permet de manière avantageuse, une unité de traitement par adsorption du type PSA, et qui, tout en surmontant les inconvénients des unités PSA évoquées ci-dessus, soit de mise en œuvre facile et de coût réduit.

15 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de séparation d'un mélange gazeux, dans lequel, pour séparer ledit mélange gazeux d'alimentation, on utilise à la fois :

- une unité de séparation par perméation en sortie de laquelle on récupère au moins un flux de perméat et un flux de non-perméat ; et  
20 - une unité de traitement par adsorption comportant au moins un adsorbeur qui suit un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle,

25 et dans lequel on envoie au moins une partie d'un des flux de perméat et de non-perméat issus de l'unité de séparation par perméation à l'unité de traitement par adsorption pour former, à une pression inférieure à celle du mélange gazeux d'alimentation, le gaz de régénération.

30 Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé, prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- lorsque le gaz de régénération est formé par le flux de non-perméat issu de l'unité de séparation par perméation, ledit flux de non-perméat est détendu à ladite basse pression du cycle de l'unité de traitement par adsorption ;



- le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à l'unité de traitement par adsorption, puis à l'unité de séparation par perméation ;
- pour un mélange gazeux à séparer contenant un constituant dommageable aux performances de perméation de l'unité de séparation par perméation, l'unité de traitement par adsorption est adaptée pour retenir par adsorption, au moins en partie, ledit constituant dommageable ;
- le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à l'unité de séparation par perméation, puis à l'unité de traitement par adsorption ;
- le mélange gazeux à séparer est comprimé au moins jusqu'à ladite haute pression du cycle de l'unité de traitement par adsorption avant d'être envoyé à l'une des unités de traitement et de séparation ;
- le mélange gazeux à séparer est chauffé en continu avant d'être envoyé à l'une des unités de traitement et de séparation ;
- la température du mélange gazeux chauffé est prédéterminée en fonction de l'unité de traitement et de l'unité de séparation ;
- ladite température est comprise entre 40 et 100°C ;
- le flux issu de l'une des unités de traitement et de séparation est chauffé en continu avant d'être envoyé à l'autre desdites unités ;
- le ratio en volume de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de mélange gazeux d'alimentation est supérieur à 1,5 ;
- ledit ratio est supérieur à 3 ;
- chaque adsorbeur de l'unité de traitement par adsorption contient un matériau adsorbant sur la forme d'un ou de plusieurs lits d'adsorbant, constitué d'un matériau choisi parmi les charbons actifs, les polymères, les gels de silice, les alumines activées, les zéolites, ou un mélange de ces matériaux ;
- l'unité de séparation par perméation comporte plusieurs perméateurs raccordés en série sur perméat ou sur non-perméat ;
- le mélange gazeux à séparer contient de l'eau à séparer dudit mélange par adsorption ;
- le mélange gazeux à séparer contient de l'hydrogène et des hydrocarbures lourds, lesdits hydrocarbures lourds étant à séparer dudit mélange par adsorption et ledit hydrogène étant à récupérer par perméation pour former un flux de production ; et

- le mélange gazeux à séparer contient du méthane et du dioxyde de carbone comme constituants principaux, et des composés secondaires, lesdits constituants secondaires étant, au moins en partie, séparés dudit mélange par adsorption, le dioxyde de carbone étant, au moins en partie, séparé dudit mélange par perméation pour former le gaz de régénération de l'unité de traitement par adsorption, et le méthane étant à récupérer par perméation pour former un flux de production.

L'invention a également pour objet une installation de séparation d'un mélange gazeux qui comprend :

10 - une unité de séparation par perméation comportant une sortie de perméat et une sortie de non-perméat ;

- une unité de traitement par adsorption comportant au moins un adsorbent qui suit un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle ; et

- une conduite reliant l'une des sorties de perméat et de non-perméat de l'unité de séparation par perméation à l'unité de traitement par adsorption, ladite conduite étant adaptée pour délivrer à sa sortie, à une pression inférieure à celle du mélange gazeux d'alimentation, le gaz de régénération pour l'unité de traitement par adsorption.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux  
25 dessins sur lesquels :

- les figures 1 à 4 sont des vues schématiques d'une installation selon l'invention illustrant quatre exemples différents d'un premier mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention pour lequel le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à une unité de traitement par adsorption de type PSA ; et

30 - la figure 5 est une vue schématique d'une autre installation selon l'invention illustrant un second mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention pour lequel le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à une unité de séparation par perméation.

Sur la figure 1 est représentée une installation 1 de production d'hydrogène impur adaptée pour séparer les constituants d'un mélange d'alimentation, constitué d'un gaz résiduaire de raffinerie de pétrole, contenant, en plus de l'hydrogène, des hydrocarbures (essentiellement du méthane), de l'azote et de la vapeur d'eau. A titre d'exemple, une composition typique d'un tel mélange d'alimentation est de 70% en volume d'hydrogène, de 5% en volume d'azote, de 15% en volume d'hydrocarbures légers (principalement du méthane), de 5% en volume d'hydrocarbures lourds, et de l'eau à saturation.

L'installation 1 étant par exemple destinée à fonctionner dans un environnement à basse température, il est imposé que le point de rosée du flux d'hydrogène produit soit inférieur à  $-20^{\circ}\text{C}$ , voire à  $-30^{\circ}\text{C}$ , pour éviter tout risque de condensation et de solidification dans la conduite de production.

L'installation 1 comporte, en plus d'une conduite 2 d'alimentation en mélange gazeux pourvue d'un compresseur 4, une unité de traitement par adsorption 6 à deux adsorbateurs 6A et 6B, et une unité de séparation par perméation 8 à une ou plusieurs membranes de perméation.

L'unité d'adsorption 6 est de type PSA, c'est-à-dire que les deux adsorbateurs 6A et 6B suivent en décalage de sensiblement une demi-période un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une pression basse du cycle, une étape d'élution à la basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle. Ces deux adsorbateurs sont ainsi mis en ligne de façon alternée pour assurer l'épuration par adsorption du mélange gazeux d'alimentation, chaque adsorbateur comportant un matériau adsorbant adapté pour retenir l'eau présente dans le mélange gazeux. Différents types de matériaux adsorbants sont envisageables, tels que de l'alumine activée, du gel de silice, du tamis moléculaire (zéolite), etc. L'unité d'adsorption 6 comporte également des conduites, des vannes et des moyens de commande non-représentés, adaptés pour mettre en œuvre le traitement du mélange gazeux décrit ci-dessous.

L'entrée de l'unité de perméation 8 est raccordée à l'unité d'adsorption 6 par une ligne de raccordement 10. L'unité de perméation 8 comporte, coté

perméat, une première ligne de production en hydrogène 12 et, côté non-perméat, une seconde ligne de production 14. L'installation 1 comporte en outre une ligne 16 reliant la seconde ligne de production 14 de l'unité 8 à l'unité 6, cette ligne 16 étant pourvu d'une vanne de détente 18.

5 Le fonctionnement de cette installation est le suivant.

Le mélange d'alimentation est comprimé par le compresseur 4 jusqu'à une haute pression de 30 bars environ et est traité par l'adsorbeur en phase d'adsorption de l'unité 6, par exemple l'adsorbeur 6A. Le flux issu de cet adsorbeur est sec et emprunte la ligne de raccordement 10 jusqu'à l'unité de perméation 8, où l'hydrogène de ce flux permée à travers la membrane de l'unité 8 pour former un flux d'hydrogène impur sec, collecté par la ligne 12. Le flux de non-perméat de la ligne 14 est envoyé, au moins partiellement, via la ligne de raccordement 16 munie de la vanne de détente 18 qui abaisse la pression du flux à environ 3 bars, à l'unité d'adsorption 6 pour former le gaz de régénération de l'adsorbeur 6B.

Le débit de la ligne 16, étant fixé à environ 40% du débit d'alimentation, le ratio de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de mélange d'alimentation, en volume, est d'environ 4 ( $40\% \times 30/3$ ), c'est-à-dire bien supérieur au 1,2 minimum requis comme expliqué dans le préambule de la demande.

Un tel ratio autorise de ne recourir qu'à un faible volume d'adsorbant par bouteille, ce qui limite grandement les pertes en gaz d'alimentation des bouteilles qui passent de leur phase d'adsorption à leur phase de régénération. De plus, la perte en gaz à récupérer, à savoir l'hydrogène, dans le gaz de régénération, est faible puisque la majorité de cet hydrogène a pu perméer au travers de la membrane de l'unité 8.

Par ailleurs, la repressurisation de l'adsorbeur qui termine sa phase de régénération peut être sans difficulté effectuée soit par le mélange d'alimentation soit par une partie du flux issu de l'adsorbeur en phase d'adsorption, malgré les fluctuations alors engendrées sur le flux traité de la ligne 10. D'une part, ces fluctuations restent limitées en raison du petit volume des bouteilles d'adsorbant et de la possibilité de les repressuriser sur un intervalle de temps plus long, l'étape d'élution étant particulièrement courte en raison du fort débit de gaz de régénération disponible. D'autre part, les

membranes de l'unité 8 permettent d'amortir efficacement les fluctuations provoquées. A titre d'exemple, pour une fluctuation consistant en une diminution du débit de la ligne 10 par rapport à son débit nominal, le rapport entre la surface de perméation des membranes et la quantité de gaz à  
5 séparer par perméation augmente, permettant une extraction accrue d'hydrogène.

Des variantes de marche de l'unité PSA, connues en elles-mêmes, sont envisageables sans sortir du cadre de l'invention. Ainsi, préalablement à l'étape de repressurisation de chaque adsorbeur par le gaz d'alimentation,  
10 l'adsorbeur peut être soumis à une partie du flux épuré issu de l'adsorbeur en adsorption, afin d'être purgé du gaz de régénération qu'il contient. De même, l'unité d'adsorption 6 peut comporter trois adsorbeurs dont deux sont en phase de régénération à chaque instant du cycle, le flux issu du premier adsorbeur en phase de régénération qui se dépressurise étant envoyé au  
15 second adsorbeur en phase de régénération afin qu'il commence sa repressurisation. Ce dernier aménagement permet notamment de stabiliser le débit et la composition du flux traité issu de l'unité 6.

Sur la figure 2 est représentée une installation 30 de production d'hydrogène impur à partir d'un mélange d'alimentation constitué d'un gaz  
20 résiduaire de raffinerie d'hydrocarbures (industrie pétrochimique) contenant, en plus de l'hydrogène, des hydrocarbures saturés, essentiellement des hydrocarbures légers ( $C_1$ ,  $C_2$ ), mais également, en plus faible quantité, des hydrocarbures lourds ( $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ ). La présence de ces hydrocarbures lourds limite la récupération en hydrogène par perméation car l'augmentation  
25 de leur pression partielle du côté non-perméat d'une membrane de perméation conduit à leur condensation et à la pollution de la membrane. C'est pourquoi l'installation 30 est adaptée pour abaisser la teneur des hydrocarbures lourds dans le flux traité par adsorption, et donc avant qu'il ne soit séparé par perméation.

30 L'installation 30 comporte à cet effet les mêmes éléments que l'installation 1 de la figure 1, ces éléments communs portant respectivement les mêmes références. L'installation 30 comporte en plus un réchauffeur 32 disposé sur la ligne d'alimentation 2, en aval du compresseur 4.

Ce réchauffeur est adapté pour chauffer en continu le flux d'alimentation avant son entrée dans l'unité adsorption 6. De cette façon, l'unité PSA 6, aussi bien en phase d'adsorption qu'en phase de régénération, et l'unité de séparation 8 fonctionnent à une température haute, comprise généralement entre 40 et 100°C. Cette température est choisie en fonction de deux paramètres. D'un côté, la variation entre la capacité d'adsorption des hydrocarbures lourds par les adsorbants en phase d'adsorption et la capacité de régénération de ces adsorbants en phase de régénération dépend de la température de fonctionnement de l'unité 6 : à température ambiante, les hydrocarbures lourds sont plus faciles à adsorber qu'à désorber et la régénération du matériau adsorbant s'en trouve plus délicate ; à l'opposé, à des températures trop importantes, par exemple supérieures à 150°C, la capacité d'adsorption devient trop faible pour assurer le niveau de traitement requis. D'un autre côté, de nombreuses membranes fonctionnent mieux à des températures supérieures à la température ambiante, et plus précisément à des températures fonction du type de polymères constituant la membrane de perméation.

Le fonctionnement de l'installation 30 est sensiblement analogue à celui de l'installation 1 de la figure 1. Les adsorbants de l'unité de traitement 6 retiennent en partie les hydrocarbures lourds du mélange d'alimentation et sont régénérés par le non-perméat détendu de l'unité de séparation 8. La teneur en hydrocarbures lourds étant abaissée par l'adsorption, par exemple d'un facteur 10, la pression partielle de ces hydrocarbures lourds s'en trouve abaissée de la même façon. Il est alors possible d'extraire une grande quantité d'hydrogène par perméation, par exemple à des puretés d'au moins 60% en volume, sans courir le risque de la condensation des hydrocarbures lourds à l'intérieur de l'unité de perméation.

Pour un flux d'alimentation comprimé à 50 bars environ et un flux de résiduaire en 16 détendu à environ 2,5 bars et dont le débit vaut 50% du débit entrant dans l'unité de perméation, le ratio en volume de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de mélange d'alimentation est de l'ordre de 10, ce qui traduit une grande capacité de régénération, dont les conséquences et avantages en termes de faible volume des bouteilles d'adsorbant et

d'aménagement du cycle de marche de l'unité PSA sont les mêmes que ceux développés plus haut en regard de l'installation 1 de la figure 1.

Par ailleurs, puisque seul un arrêt partiel des hydrocarbures lourds est recherché, la quantité d'adsorbant nécessaire peut être réduite, renforçant les effets avantageux d'un faible volume d'adsorbant développés précédemment.

De plus, les hydrocarbures lourds s'adsorbent beaucoup mieux que l'hydrogène, dont les pertes lors de l'élution du matériau adsorbant sont alors très faibles.

On notera que le réchauffeur 32 peut être en variante placé entre l'unité d'adsorption 6 et l'unité de séparation 8. Dans ce cas le gaz de régénération est plus chaud que le mélange gazeux à traiter par adsorption. Compte tenu cependant de la faible durée des étapes de la phase de régénération, seule une faible partie de l'adsorbant est réchauffée et la régénération s'effectue bien par effet de pression (cycle PSA).

Sur la figure 3 est représentée une installation 40 de récupération de méthane depuis un mélange gazeux (« landfill gas » ou biogaz) qui se dégage d'ordures ménagères stockées à cet effet. Le mélange gazeux d'alimentation contient typiquement environ 54% en volume de méthane, environ 45% de dioxyde de carbone, environ 1% d'azote, ainsi que de l'eau à saturation et des traces de composants secondaires tel que du sulfure d'hydrogène, des aromatiques, etc. L'installation 40 est destinée à abaisser par perméation le plus possible la teneur en dioxyde de carbone afin de produire un flux riche en méthane à haut pouvoir calorifique, malgré la présence des aromatiques particulièrement dommageables au fonctionnement de membranes de perméation.

L'installation 40 comporte essentiellement à cet effet une ligne d'alimentation en mélange gazeux récupéré d'un stockage 44 d'ordures ménagères, une unité 46 de traitement par adsorption de type PSA et une unité 48 de séparation par perméation.

Plus précisément, la ligne 42 est pourvue d'amont en aval d'un compresseur 50, d'un refroidisseur 52, d'un pot séparateur 54 en cuve duquel peut être récupérée une fraction liquide riche en eau et contenant des traces d'hydrocarbures les plus lourds et/ou d'huile provenant du compresseur 50,

d'un réchauffeur 56, et d'un piège coalesceur 58 adapté pour arrêter les composés nocifs vis-à-vis du matériau adsorbant de l'unité d'adsorption 46.

5 Ce matériau adsorbant se présente sous la forme d'un unique lit ou de plusieurs lits mélangés. Comme nature de matériaux adsorbants, on peut citer des charbons actifs, des polymères (tel que « l'Optipore » (marque déposée) de la société Dow Chemical), du gel de silice, de l'alumine activée, ou de la zéolite X ou de type silicate.

10 Le réchauffeur 56 et l'unité d'adsorption 46 sont respectivement analogues au réchauffeur 32 de l'installation 30 de la figure 2 et à l'unité d'adsorption 6 de l'installation 1 de la figure 1, et ne seront pas décrits plus avant.

15 Raccordée en entrée à l'unité d'adsorption 46 par une ligne 60, l'unité de séparation 48 comporte deux perméateurs 62 et 64. Le premier perméateur 62 est raccordé côté perméat à l'unité d'adsorption 46, via une ligne 66, afin d'y envoyer un gaz de régénération, de la même façon que la dérivation 16 de la figure 1, à la différence qu'une vanne de détente n'est pas nécessaire, la pression régnant côté perméat du perméateur 62 étant de l'ordre de 1,2 bars et donc suffisamment basse pour assurer directement l'élution du matériau adsorbant. Côté non-perméat, le perméateur 62 est  
20 raccordé au second perméateur 64 qui comporte, côté non-perméat, une ligne 68 de production de méthane sensiblement pur (de teneur supérieure à 95% en volume), et, côté perméat, une ligne 70 de recyclage à l'aspiration du compresseur 50.

Le fonctionnement de l'installation 40 est le suivant.

25 Comprimé sous 15 bars par le compresseur 50, le mélange d'alimentation est envoyé à l'unité d'adsorption 46 en étant en partie séché et épuré en des constituants secondaires agressifs vis à vis du matériau adsorbant de l'unité 46. Le mélange d'alimentation est ensuite épuré en composés lourds, tels que les aromatiques, que l'adsorbeur en phase  
30 d'adsorption de l'unité 46 adsorbe. En sortie de cette unité 46, le flux ne présente plus que quelques dizaines de ppm (parties par million) en volume de composés lourds et est envoyé, via la ligne 60, au premier perméateur 62.

Le dioxyde de carbone permée alors au travers de la membrane, en formant côté perméat du perméateur 62 un flux riche en dioxyde de carbone



et en eau, qui est envoyé, via la ligne 66, à l'unité d'adsorption 46 pour être utilisé en tant que gaz de régénération. Le flux issu de l'adsorbeur en régénération et contenant les composés lourds (aromatiques) désorbés, est alors traité pour par exemple être mis à l'air.

- 5           Le non-perméat du perméateur 62 est quant à lui envoyé au perméateur 64 qui produit, coté non-perméat, le flux de production riche en méthane (ligne 68) et, coté non-perméat, un flux à recycler par l'installation 40 qui emprunte la ligne de recyclage 70.

- 10           Dans la mesure où le débit de gaz de régénération dans la ligne 66 vaut environ 40% du débit d'alimentation de la ligne 42 et où le ratio des pressions entre le mélange d'alimentation et le gaz de régénération vaut 15/1,2, le ratio en volume de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de gaz d'alimentation est d'environ 5, c'est-à-dire bien supérieur au 1,2 minimum requis comme expliqué dans le préambule de la demande.

- 15           De la même façon que dans les exemples développés précédemment, un tel ratio assure une régénération très efficace et tous les avantages qui en découlent. Par ailleurs, le matériau adsorbant peut être choisi de façon à ce que, en phase d'adsorption, très peu de méthane soit adsorbé par rapport au dioxyde de carbone, d'où des pertes réduites en méthane lors des  
20   dépressurisations.

En variante pour l'installation 40 de la figure 3, l'unité de séparation par perméation 48 peut comprendre plus de deux perméateurs, montés en série sur perméat ou sur non-perméat, ainsi que des échangeurs thermiques, des pots séparateur intermédiaires, des filtres, etc.

- 25           Sur la figure 4 est représentée une installation 80 comportant des éléments communs avec l'installation 1 de la figure 1, ces éléments communs portant respectivement les mêmes références. Cette installation est adaptée pour séparer un mélange d'alimentation MG contenant à la fois un constituant à récupérer dans le flux de production mais dommageable aux performances  
30   de séparation par perméation du ou des membranes de l'unité 8.

A cet effet, le matériau adsorbant de l'unité 6 est choisi de façon à adsorber à haute pression le constituant à récupérer, puis à désorber ce constituant à basse pression lors de son élution par le flux détendu provenant

du côté non-perméat de l'unité 8. Le flux de production est alors formé du flux issu des adsorbeurs en phase de régénération et collecté par une ligne 82.

En variante à l'installation 80 de la figure 4, la désorption du constituant à récupérer peut être obtenue lors du balayage de la bouteille par le flux  
5 provenant du côté perméat (basse pression) de l'unité de perméation.

Sur la figure 5 est représentée une installation 90 de séparation selon l'invention qui comporte des éléments communs avec l'installation 1 de la figure 1, ces éléments communs portant respectivement les mêmes références. L'installation 90 se distingue des installations décrites jusqu'ici par  
10 le fait que le flux d'alimentation est d'abord envoyé à l'unité de séparation par perméation 8 avant d'être envoyé, via une ligne 92, à l'unité d'adsorption 6. Cette installation est adaptée pour séparer un mélange d'alimentation MG contenant un constituant indésirable dans le flux de production qui ne peut pas être retenu par perméation, mais qui peut l'être par adsorption.

15 Le flux séparé provenant du côté non-perméat de l'unité 8 est alors envoyé, via la ligne 92, à l'unité 6 pour y être épuré en ce constituant et pour former en sortie le flux de production collecté par une ligne 94, tandis que le flux de perméat (basse pression) de l'unité 8 forme le gaz de régénération pour l'unité 6, via une ligne 96. Par construction de l'unité de perméation 8, le  
20 débit de gaz de régénération peut être suffisamment élevé pour disposer d'un ratio en volume de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de gaz d'alimentation bien supérieur à 1,2, par exemple supérieur à 3, assurant une bonne efficacité de régénération de l'unité 6.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de séparation d'un mélange gazeux, dans lequel, pour séparer ledit mélange gazeux d'alimentation, on utilise à la fois :

- une unité de séparation par perméation (8 ; 48) en sortie de laquelle on récupère au moins un flux de perméat et un flux de non-perméat ; et
- une unité de traitement par adsorption (6 ; 46) comportant au moins un adsorbeur qui suit un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle,

et dans lequel on envoie au moins une partie d'un des flux de perméat et de non-perméat issus de l'unité de séparation par perméation (8 ; 48) à l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46) pour former, à une pression inférieure à celle du mélange gazeux d'alimentation, le gaz de régénération.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que lorsque le gaz de régénération est formé par le flux de non-perméat issu de l'unité de séparation par perméation (8 ; 48), ledit flux de non-perméat est détendu à ladite basse pression du cycle de l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46).

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46), puis à l'unité de séparation par perméation (8 ; 48).

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que, pour un mélange gazeux à séparer contenant un constituant dommageable aux performances de perméation de l'unité de séparation par perméation (8 ; 48), l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46) est adaptée pour retenir par adsorption, au moins en partie, ledit constituant dommageable.

5. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange gazeux à séparer est d'abord envoyé à l'unité de séparation par perméation (8 ; 48), puis à l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46).

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux à séparer est comprimé au moins jusqu'à ladite haute pression du cycle de l'unité de traitement par adsorption

(6 ; 46) avant d'être envoyé à l'une des unités de traitement (6 ; 46) et de séparation (8 ; 48).

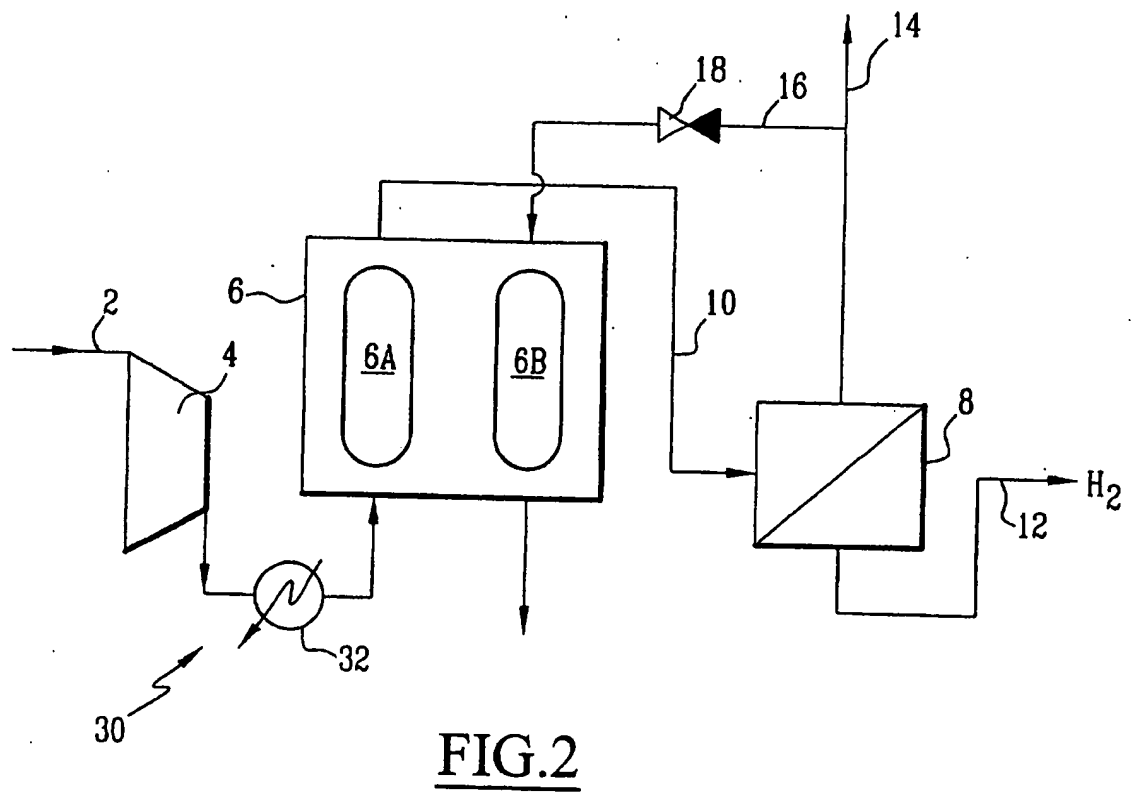
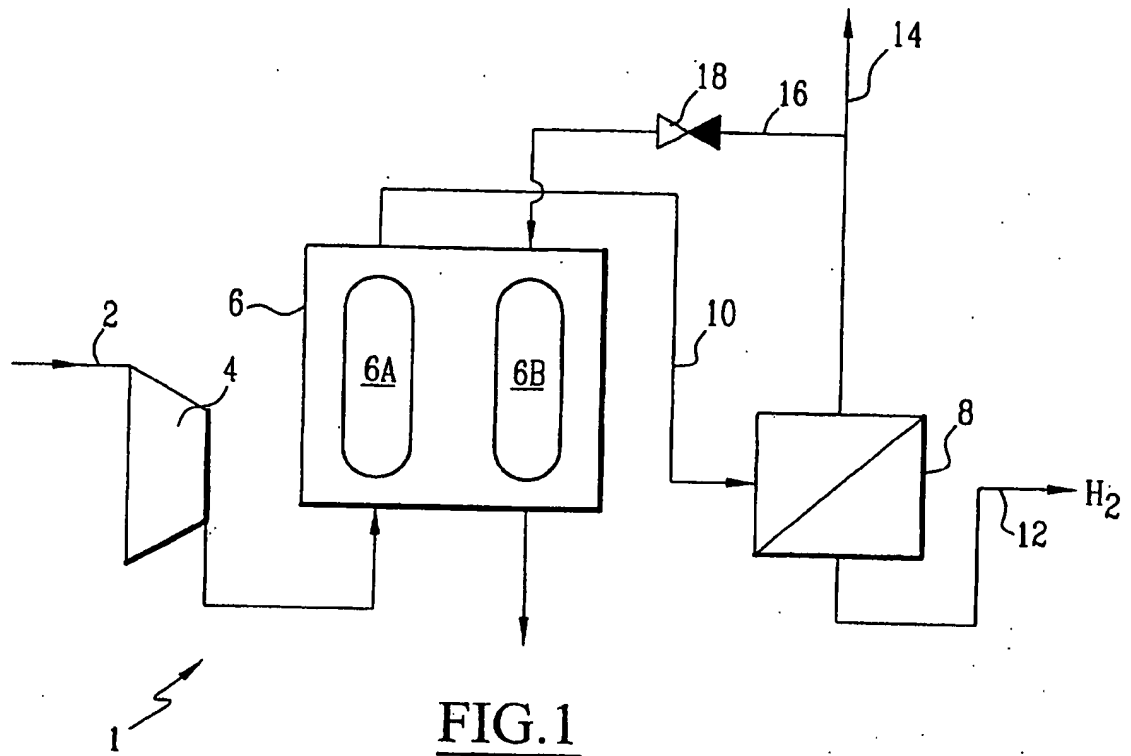
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux à séparer est chauffé en continu  
5 avant d'être envoyé à l'une des unités de traitement (6 ; 46) et de séparation (8 ; 48).

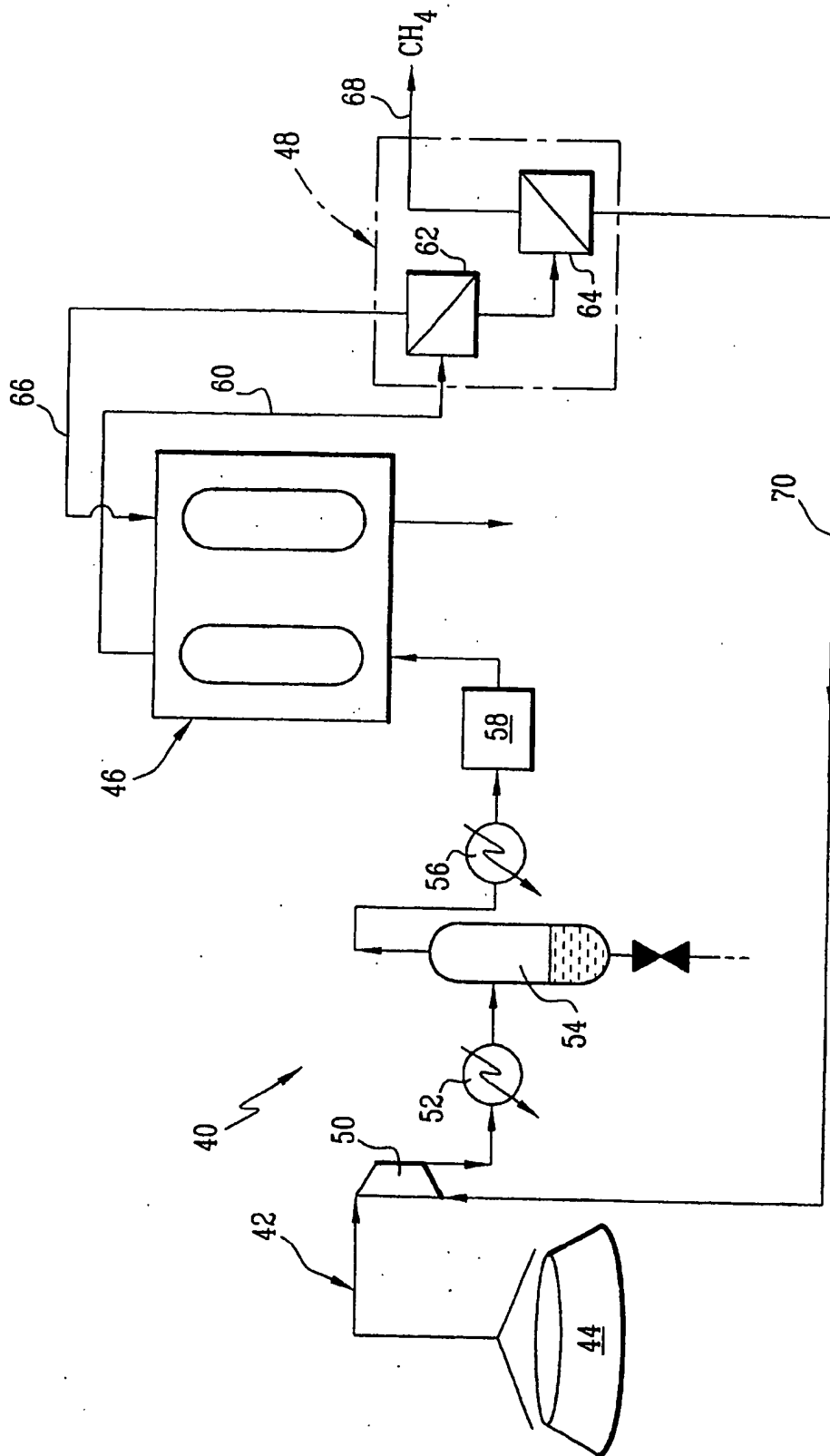
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux issu de l'une des unités de traitement (6 ; 46) et de séparation (8 ; 48) est chauffé en continu avant d'être envoyé à l'autre  
10 desdites unités.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio en volume de la quantité de gaz de régénération sur la quantité de mélange gazeux d'alimentation est supérieur à 1,5, de préférence supérieur à 3.

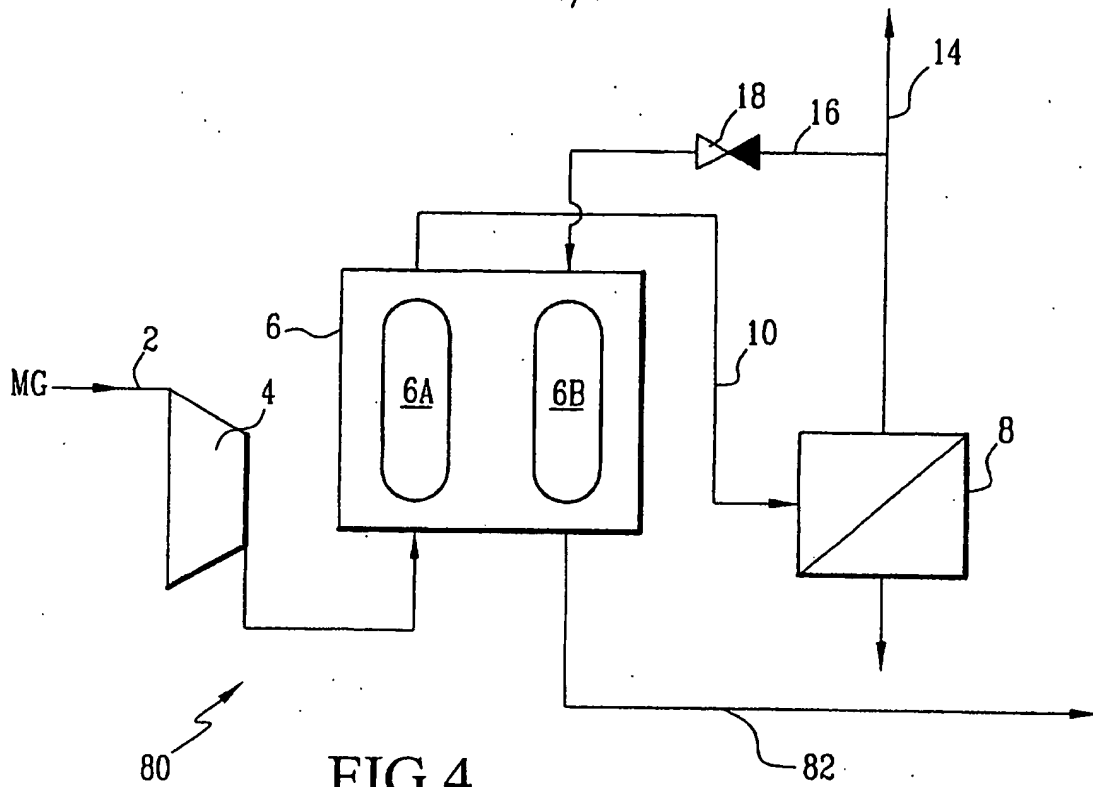
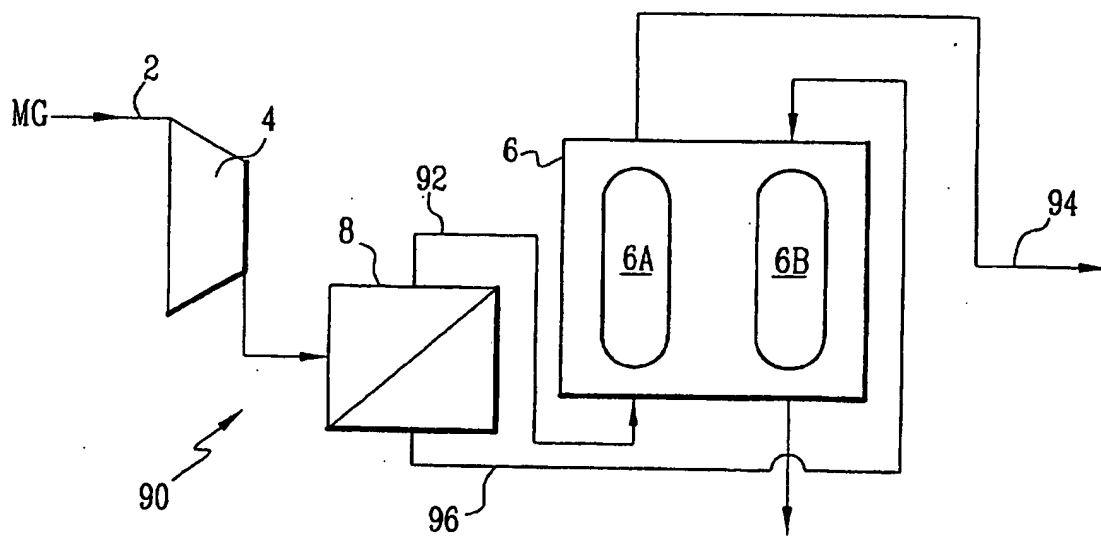
15 10. Installation de séparation d'un mélange gazeux, qui comprend :

- une unité de séparation par perméation (8 ; 48) comportant une sortie de perméat et une sortie de non-perméat ;
- une unité de traitement par adsorption (6 ; 46) comportant au moins un adsorbent (6A, 6B) qui suit un cycle où se succèdent une phase  
20 d'adsorption à une haute pression du cycle, et une phase de régénération comprenant une étape de dépressurisation jusqu'à une basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression en utilisant un gaz de régénération, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle ; et
- 25 - une conduite (16 ; 66 ; 96) reliant l'une des sorties de perméat et de non-perméat de l'unité de séparation par perméation (8 ; 48) à l'unité de traitement par adsorption (6 ; 46), ladite conduite étant adaptée pour délivrer à sa sortie, à une pression inférieure à celle du mélange gazeux d'alimentation, le gaz de régénération pour l'unité de traitement par adsorption.



FIG. 3

3/3

FIG.4FIG.5



2836058

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 615699  
FR 0202021

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 322 611 B1 (ENGLER YVES) 27 novembre 2001 (2001-11-27) * colonne 3, ligne 31-39; figures 1,3 *	1-4,6,7, 9,10	B01D53/00 B01D53/04 B01D53/047 B01D53/22 B01D65/08
X	EP 0 312 743 A (UNION CARBIDE CORP) 26 avril 1989 (1989-04-26) * revendications 1,7-9; figure 1 *	1-3,6,10	
X	DE 43 24 526 A (LINDE AG) 26 janvier 1995 (1995-01-26) * le document en entier *	1-3,5,6, 10	
X	EP 0 390 392 A (BOC GROUP PLC) 3 octobre 1990 (1990-10-03) * le document en entier *	1-6,10	
X	US 4 645 516 A (DOSHI KISHORE J) 24 février 1987 (1987-02-24) * abrégé; revendications 1,3,19 *	1-3,6-8	
X	FR 2 758 475 A (AIR LIQUIDE) 24 juillet 1998 (1998-07-24) * page 6, ligne 19 - page 7, ligne 9 * * page 12, ligne 30 - page 13, ligne 23; figure *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C01B B01D
X	EP 0 684 066 A (BOC GROUP INC) 29 novembre 1995 (1995-11-29) * figure *	10	
X	US 6 179 900 B1 (DA SILVA LEDIA BARRETO ET AL) 30 janvier 2001 (2001-01-30) * figures *	10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 novembre 2002		Gruber, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1

EPO FORM 1503 12/99 (P04C14)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0202021 FA 615699**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-11-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6322611	B1	27-11-2001	FR	2788051 A1	07-07-2000
			EP	1018488 A1	12-07-2000
EP 0312743	A	26-04-1989	US	4783203 A	08-11-1988
			AT	84242 T	15-01-1993
			BR	8804447 A	23-05-1989
			CA	1314491 A1	16-03-1993
			CN	1042312 A , B	23-05-1990
			DE	3877315 D1	18-02-1993
			DE	3877315 T2	06-05-1993
			EP	0312743 A2	26-04-1989
			ES	2037162 T3	16-06-1993
			JP	1148324 A	09-06-1989
			JP	1943491 C	23-06-1995
			JP	6077663 B	05-10-1994
			KR	9301600 B1	06-03-1993
DE 4324526	A	26-01-1995	DE	4324526 A1	26-01-1995
			AU	7493194 A	20-02-1995
			WO	9503117 A1	02-02-1995
EP 0390392	A	03-10-1990	DE	69009405 D1	07-07-1994
			DE	69009405 T2	15-09-1994
			EP	0430304 A2	05-06-1991
			EP	0390392 A2	03-10-1990
			JP	2290219 A	30-11-1990
			ZA	9001924 A	26-06-1991
US 4645516	A	24-02-1987	AT	69967 T	15-12-1991
			AU	582442 B2	23-03-1989
			AU	5784986 A	27-11-1986
			CA	1282712 A1	09-04-1991
			CN	86104191 A , B	26-11-1986
			DE	3682717 D1	16-01-1992
			EP	0209970 A1	28-01-1987
			IN	167308 A1	06-10-1990
			JP	1637708 C	31-01-1992
			JP	3001049 B	09-01-1991
			JP	62011527 A	20-01-1987
			KR	9006052 B1	20-08-1990
			ZA	8603868 A	28-01-1987
FR 2758475	A	24-07-1998	FR	2758475 A1	24-07-1998
EP 0684066	A	29-11-1995	AU	2026095 A	07-12-1995
			EP	0684066 A2	29-11-1995

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0202021 FA 615699**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-11-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0684066 A		JP 8038846 A	13-02-1996
		PL 308786 A1	27-11-1995
		ZA 9503849 A	01-04-1996
US 6179900 B1	30-01-2001	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82